

# サーメット燃料極への酸化チタン添加がメタン直接酸化に及ぼす影響

環境材料科学研究室 鈴木伸明

指導教員 佐藤一則

## 1. 目的

本研究では SOFC におけるエネルギー変換効率を高めるために、メタンの直接利用が可能な SOFC 開発を目指した。しかし、メタン直接利用では、高温領域におけるメタン熱分解反応が金属ニッケル表面へ炭素を析出させ、SOFC 性能の低下をもたらす。本研究では、電解質に従来材料である Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) とともにメタン熱分解反応を抑制するために低温においても高い酸化物イオン導電性を有する  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) を用いた。また燃料極におけるメタン酸化活性を高める触媒として、還元雰囲気下で電子・酸化物イオン混合伝導性を示す酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) に着目した。この  $\text{CeO}_2$  の電気伝導性に加えてアノード酸化反応活性を高めるために、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の添加を行った。その結果、導電率が向上することを明らかにした。しかし、メタンの直接酸化反応におよぼす影響は明らかでなかった。従って、本研究では、 $\text{CeO}_2$  への  $\text{TiO}_2$  添加が SOFC におけるメタン酸化へ与える影響について、発電特性、電気化学的特性評価、および生成ガス分析により検討を行った。

## 2. 実験方法

混合した出発原料試薬を焼成し  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体粒子を作製した。この作製した酸化物粒子と Ni 粉末を混合スラリーにし電解質ディスク ( $\phi 15$  mm 厚さ 0.3 mm) の片面にバインダーを用いて塗布、1300 °C、5 時間で焼成し燃料極とした。対極である空気極は YSZ 電解質へ  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) と YSZ の混合スラリーを、SDC 電解質へ  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) と SDC の混合スラリーを、それぞれ電解質へ塗布した。空気極の焼成条件は 1200 °C、5 時間で行った。測定は燃料に 10% メタン (Ar 希釈)、酸化剤に酸素を用い、発電特性測定、交流インピーダンス測定、および燃料極からの排出ガス組成分析をガスクロマ

トグラフィーによりそれぞれ行った。

## 3. 結果と考察

### 3-1 YSZ 電解質における性能評価

YSZ 電解質を使用した場合の Ni- $\text{CeO}_2$  および Ni- $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{TiO}_2)_{0.2}$  をそれぞれサーメット燃料極とする試料セル (以降、これらの試料セルをそれぞれ「Ni-CeO セル」および「Ni-(Ce, Ti)O セル」と表記する) について、メタンに対する放電電流密度と端子電圧の関係 (J-V 特性) および J-V 特性から算出した放電電流密度と発生起電力の関係を Fig. 1 に示す。Ni-(Ce, Ti)O セルのほうが Ni-CeO セルに比べ、低い発生電力密度を示した。この YSZ 電解質使用時における性能劣化の原因について考察する。

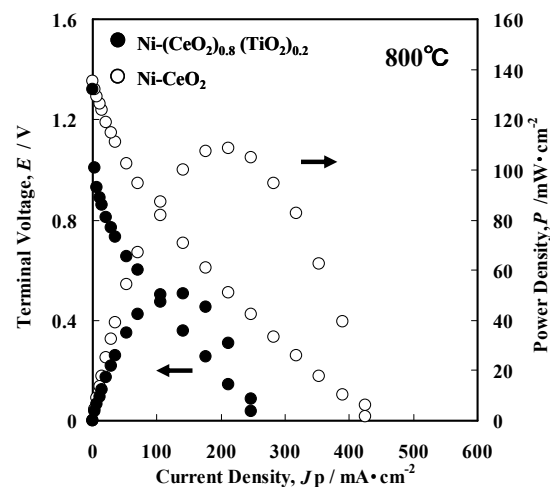


Fig. 1 メタン燃料における放電特性結果 (800°C)

性能劣化原因を特定するため、Ni-(Ce, Ti)O セル断面のマッピング分析を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。電極と電解質の界面に Ti 元素の存在を確認した。これは、電解質である YSZ と (Ce, Ti)O<sub>2</sub> が電極と電解質が接する界面で反応していることが考えられる。そこで、界面において生成された化合物を明らかにするため、

(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>0.2</sub> 粉末と YSZ 粉末を混合し、燃料極作製条件と同様、1300°C、5 時間で焼成し作製した粉末を X 線回折 (XRD) 測定によって生成相の同定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。

その結果、副生成物として ZrTiO<sub>4</sub> および (Zr<sub>0.88</sub>Ce<sub>0.12</sub>)O<sub>2</sub> が生成されることを確認した。(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>0.2</sub> 相は格子間隔が減少し、ピークが高角度側へ、一方 YSZ 相のピークは格子間隔が増大し、低角度側へとシフトした。このピークのシフトは各イオン半径の違いに依存する。Ni-(Ce,Ti)O セルにおいて YSZ 電解質を用いた場合のセル性能低下の原因が、ZrTiO<sub>4</sub> および (Zr<sub>0.88</sub>Ce<sub>0.12</sub>)O<sub>2</sub> の生成物が抵抗成分として働いたためと考えられる。

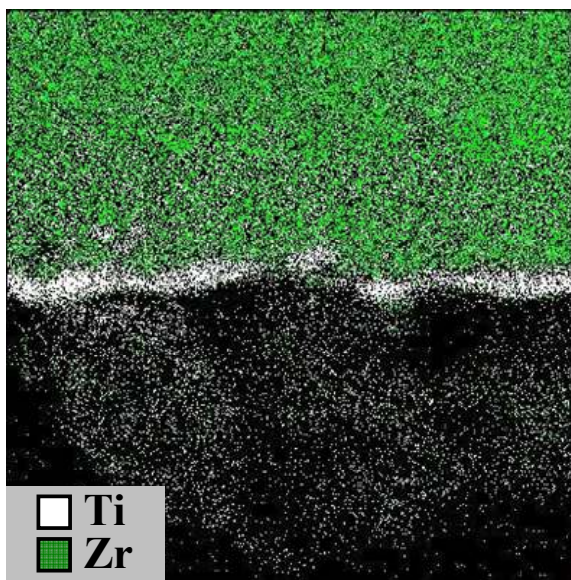


Fig. 2 Ni-(Ce,Ti)O/YSZ セル断面のマッピング分析結果

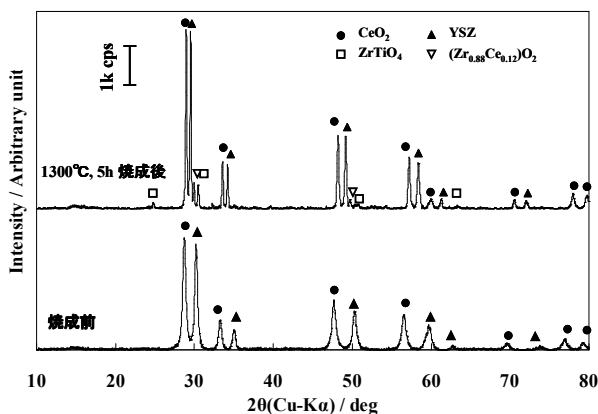


Fig. 3 (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>0.2</sub>-YSZ 混合粉末の XRD パターン

### 3-2 SDC 電解質における性能評価

SDC 電解質を用いた場合、放電特性は Ni-(Ce,Ti)O セルが Ni-CeO セルより優れた性能を示した (Fig. 4)。インピーダンス測定により、TiO<sub>2</sub> 添加によって、直流抵抗 R<sub>s</sub> は低減したが、電極反応抵抗 R<sub>p</sub> は若干増大した (Fig. 5)。燃料極における直流抵抗低減および電極反応抵抗増大の原因を明らかにするため、SEM による微細組織観察を行ない、Ni-CeO セルにおいて Ni 粒子の凝集を確認した。対して、Ni-(Ce,Ti)O セルにおいては、Ni 粒子の凝集は見られず、Ni 粒子および (Ce, Ti)O<sub>2</sub> 粒子間の焼結性が向上することを見出した (Fig. 6)。

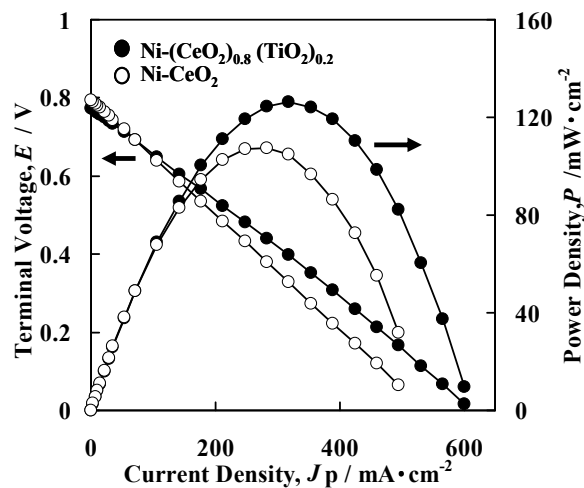


Fig. 4 メタン燃料における放電特性結果 (750°C)

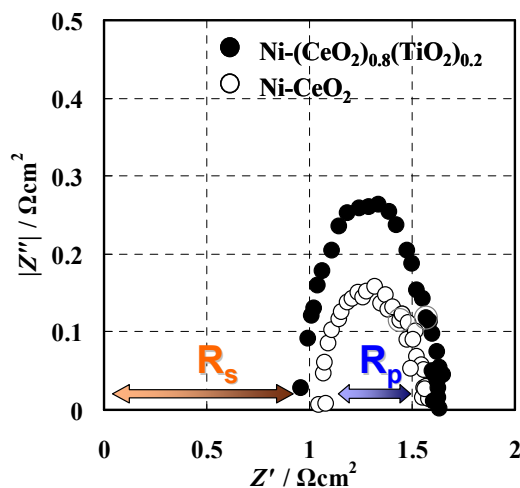


Fig. 5 インピーダンス測定結果 (750°C)

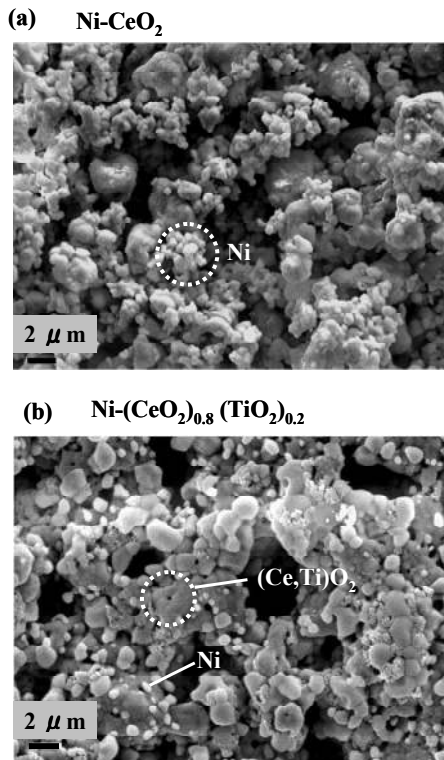


Fig. 6 発電試験後の燃料極  
微細組織表面

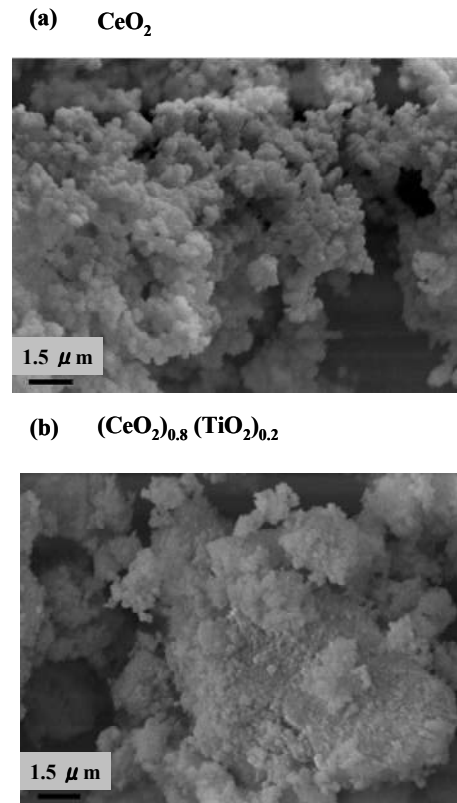


Fig. 7 粉末試料の二次電子像

この  $(\text{Ce, Ti})\text{O}_2$  固溶体の粒子間の焼結性向上の要因には、まず融点の違いが挙げられる。 $\text{CeO}_2$  の融点が  $1950^\circ\text{C}$  であるのに対し、 $\text{TiO}_2$  の融点は  $1800^\circ\text{C}$  であり、融点の低い  $\text{TiO}_2$  の固溶が  $1300^\circ\text{C}$  における焼成時、焼結助剤としての働き、物質移動が促進されたため、 $\text{Ni}$  の凝集が抑制され、また同時に  $\text{Ni}$  と  $(\text{Ce, Ti})\text{O}$  粒子間の焼結性を向上させたと考えられる。また、粒子径の違いも焼結性へ影響を与え、焼結の駆動力である粒子の持つ表面ギブスエネルギーは、粒子径が小さいほど大きくなる<sup>[1]</sup>。Fig. 7 は本研究において電極材料に使用した  $\text{CeO}_2$  および  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{TiO}_2)_{0.2}$  の粉末の二次電子像である。それぞれの粒子径に注目すると、 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{TiO}_2)_{0.2}$  は  $\text{CeO}_2$  と比べて粒子径が小さいことが確認できる。この粒子径が小さいことが、表面ギブスエネルギーの高まりおよび粒子表面、粒子間の物質移動を促進させ、焼結性の向上に繋がったと考えられる。

この焼結性向上による電極構造の緻密化は、電極断面積の増加をもたらし、直流抵抗の低減に繋がる一方で、電極構造の緻密化により、三相界面の減少を引き起こし、電極反応抵抗の増加に繋がってしまう。これはインピーダンス測定で得られた結果と一致する傾向を示した。

しかし、この電極構造におけるメリット、デメリットが相殺した結果であるセル性能が優れた性能を示したのは、電極微細組織変化とともに、 $\text{TiO}_2$  添加によるメタン酸化反応メカニズム変化の可能性がある。そこでインピーダンス測定から得られた電極反応に基づく抵抗である  $R_p$  を用い、アレニウスプロットにより活性化エネルギー  $E_a$  を算出した (Fig. 8)。その結果、 $E_a$  は両方のセルでほぼ一致した。この結果はメタン酸化における反応過程が同じということを示している。

すなわち、本研究において、 $\text{Ni}-(\text{Ce, Ti})\text{O}$  セルのほうが  $\text{Ni}-\text{CeO}$  セルに比べ、優れた発生電力密度を示したのは、 $\text{TiO}_2$  添加によって反応過程が変化したからではなく、 $\text{Ni}$

と(Ce, Ti)O<sub>2</sub> 粒子の接合性および電解質と(Ce, Ti)O<sub>2</sub> 粒子の接合性が向上し、反応に寄与する電子が流れやすい状態となることで、直流抵抗が低減されたからである。つまり、反応抵抗が増大したにも関わらず、セル性能が向上したのは、TiO<sub>2</sub> 添加によって得られた焼結性の向上が性能向上因子として大きく影響したからであると考えられる。

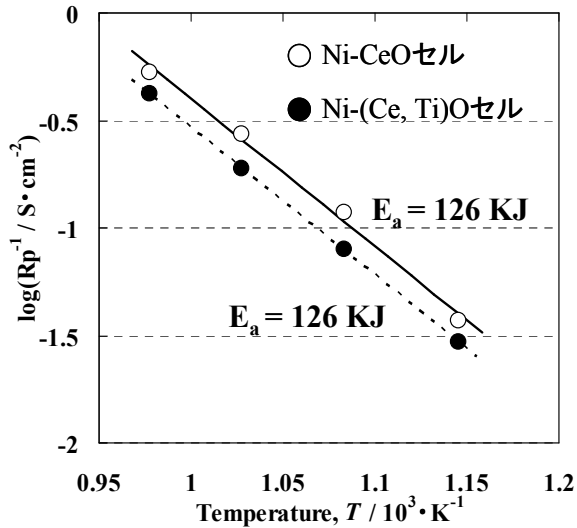


Fig. 8 Ni-CeO セルおよび Ni-(Ce,Ti)O セルの活性化エネルギー

#### 4. まとめ

- (Ce,Ti)O は SDC 電解質に対して燃料電池動作温度では化学的に安定であった。
- CeO<sub>2</sub> への TiO<sub>2</sub> 添加は酸化物粒子間の焼結性を高め、Ni-(Ce,Ti)O 燃料極と電解質との界面における接合性を向上した。その結果オーミック抵抗の低減に寄与した。
- Ni-(Ce,Ti)O セルはメタンに対する発電性能向上をもたらすことを示した。

#### 参考文献

- [1] 田川 博章, 固体酸化物燃料電池と地球環境, アグネ承風社, pp.102-105, pp.138-139(1998).